



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 106944159 A

(43) 申请公布日 2017. 07. 14

(21) 申请号 201610003115. 5

(22) 申请日 2016. 01. 07

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街  
22 号

申请人 中国石油化工股份有限公司抚顺石  
油化工研究院

(72) 发明人 孙晓丹 张舒冬 刘继华

(51) Int. Cl.

*B01J 37/18*(2006. 01)

*B01J 29/035*(2006. 01)

*B01J 23/78*(2006. 01)

*B01J 23/755*(2006. 01)

权利要求书2页 说明书7页

(54) 发明名称

一种甲烷水蒸气重整制氢催化剂的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种甲烷水蒸气重整制氢催化剂的制备方法,所述催化剂包括活性组分、助剂及载体;所述催化剂的制备方法包括如下步骤:首先制备催化剂前体B,然后对催化剂前体B进行还原处理,将助剂前驱体溶于水中与糠醛水溶液混合均匀,然后与催化剂前体B一起加入到高压反应釜中,加入溶液D后进行反应,得到的固液混合物处理分离后过滤所得固体样品再经干燥、焙烧处理后,得到催化剂。本方法制备的催化剂反应活性高,既降低了金属用量,又提高了产物的选择性。

1. 一种甲烷水蒸气重整制氢催化剂的制备方法,所述催化剂包括活性组分、助剂及载体,活性组分为Ni,助剂为Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Zr、Ce、La中的一种或几种,载体为氧化铝、氧化硅、SBA-15中的任一种;以催化剂中各元素质量占催化剂质量的百分比为基准,活性组分的含量为10wt%~20wt%,助剂的含量为1wt%~5wt%,余量为载体;所述催化剂的制备方法包括如下步骤:

(1)将活性组分前驱体溶于水中,得到溶液A;

(2)将载体加入到步骤(1)得到的溶液A中,经浸渍、老化、干燥、焙烧处理后,得到催化剂前体B;

(3)采用还原气氛对步骤(2)得到的催化剂前体B进行还原处理;

(4)将助剂前驱体溶于水中,得到溶液C,并与糠醛水溶液混合均匀,然后与步骤(3)得到的催化剂前体B一起加入到高压反应釜中;

(5)将水溶性高分子聚合物、活性组分前驱体溶于水中,得到溶液D;将溶液D加入到步骤(4)所述的高压反应釜中,密封后用氢气置换2~5次,然后调节氢气压力至2~4MPa,在100~200℃下反应1~3h;

(6)待步骤(5)得到的固液混合物降至20~30℃,加入无水乙醇或柠檬酸水溶液,放置1~2h,然后过滤,所得固体样品再经干燥、焙烧处理后,得到催化剂。

2. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(1)中所述活性组分前驱体为硝酸镍、醋酸镍、硫酸镍、氯化镍中的一种或多种,优选为硝酸镍。

3. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(1)中所述溶液A中,活性组分以元素计,在溶液A中的质量分数为1%~7%。

4. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(2)中所述的老化温度为10~90℃,优选为20~60℃,老化时间为1~24h,优选为4~12h。

5. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(2)与步骤(6)中所述干燥温度为70~150℃,优选为80~120℃,干燥时间为2~12h,优选为4~8h。

6. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(2)与步骤(6)中所述焙烧温度为500~900℃,优选为600~800℃,焙烧时间为2~12h,优选为4~8h。

7. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(2)中所述的催化剂前体B中,负载的镍以元素重量计,为最终催化剂的1wt%~5wt%。

8. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(3)中所述的还原气氛为氢气或者氢气与氮气的混合气体,所述混合气体中氢气体积百分含量为10%~95%。

9. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(4)中所述的助剂前驱体为硝酸钠、硝酸钾、硝酸镁、氯化镁、硝酸钙、氯化钙、硝酸锶、硝酸钡、硝酸锆、氢氧化锆、硝酸铈、硝酸镧中的一种或多种,优选为硝酸镁。

10. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(4)中所述溶液C中,助剂以元素计,在溶液C中的质量分数为1%~4%。

11. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(4)中所述糠醛水溶液中糠醛的质量分数为30%~50%。

12. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(4)中步骤(4)中所述糠醛水溶液与溶液C的质量比为3~5。

13. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(4)中所述溶液C与糠醛水溶液的总质量与步骤(3)得到的还原后催化剂前体B的质量比为3~6。

14. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(5)中所述水溶性高分子聚合物为聚乙二醇(PEG)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚乙烯醇(PVA)中的一种或几种。

15. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(5)中所述活性组分前驱体为硝酸镍、醋酸镍、硫酸镍、氯化镍中的一种或多种,优选为硝酸镍。

16. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(5)中所述溶液D中,活性组分前驱体中所含镍以元素计在溶液D中的质量分数为0.3%~2%。

17. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(5)中所述水溶性高分子聚合物在溶液D中的质量分数为Ni元素质量分数的3~6倍。

18. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(6)中所述加入无水乙醇或柠檬酸的质量与水溶性高分子聚合物的质量比为2~4。

19. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(6)中所述柠檬酸水溶液的质量分数为10%~20%。

## 一种甲烷水蒸气重整制氢催化剂的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种甲烷水蒸气重整制氢催化剂的制备方法,尤其是涉及一种甲烷水蒸气重整制氢负载型镍基催化剂的制备方法。

### 背景技术

[0002] 甲烷是自然界中氢碳比最高的烃类分子,其来源丰富,可以作为优良的制氢原料。目前,以甲烷为原料的制氢技术主要有甲烷水蒸气重整制氢、甲烷部分氧化制氢、自热重整制氢等。这几种技术一般都是首先得到合成气( $H_2$ 和 $CO$ 的混合气),然后通过变换反应(WGS)及变压吸附(PSA)得到氢气。其中甲烷水蒸气重整制氢可以得到氢碳比( $H_2/CO$ )为3的合成气,因此更适合用来制氢。甲烷水蒸气重整制氢是一种成熟的工业化制氢技术,过程强吸热,通常在高温( $800\sim 1100^\circ C$ )条件下进行,采用高水碳比操作( $V_{H_2O}/V_{CH_4}>3$ ),以防止催化剂积炭。目前,甲烷水蒸气重整制氢的研究侧重于低水碳比条件下的高活性和高稳定性的催化剂研制,以寻求降低天然气水蒸气重整过程的投资和生产成本的技术方案。

[0003] 常用的甲烷水蒸气重整催化剂为负载型催化剂,载体为氧化铝、氧化锆、氧化铈、氧化镁、氧化镧、氧化铈、沸石、钙钛矿、二氧化硅黏土、氧化钼、氧化钴、氧化铁及其混合物或之一。第VIII族中非放射性金属均可作为甲烷水蒸气重整催化剂的活性金属。研究表明,将第VIII族贵金属Ru、Rh、Pd等负载于合适的载体上时,都具有较高的反应活性和抗积碳性能,但贵金属的缺点就在于价格昂贵;在第VIII族非贵金属中,镍催化剂具有较高的反应活性,一般采用Ni/ $Al_2O_3$ 催化剂,反应条件是 $1.5\sim 3MPa$ , $850\sim 900^\circ C$ ,生成的 $H_2/CO$ 之比约为3。

[0004] 虽然现有的催化剂可以获得较好的甲烷水蒸气重整制氢反应性能,但仍存在成本较高、催化剂易积碳等问题。特别是当反应物(甲烷与水)分子在催化剂颗粒中传质时,由于扩散速度的不同,造成两种反应物分子比例在催化剂颗粒径向出现梯度,颗粒内部水碳比远小于反应计量比,因此催化剂颗粒内部更易积碳。

### 发明内容

[0005] 为克服现有技术中的不足之处,本发明提供了一种甲烷水蒸气重整制氢催化剂的制备方法,该方法制备的催化剂具有成本低廉、金属组分利用率高以及选择性好的特点。

[0006] 本发明提供了一种甲烷水蒸气重整制氢催化剂的制备方法,所述催化剂包括活性组分、助剂及载体,活性组分为Ni,助剂为Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Zr、Ce、La中的一种或几种,载体为氧化铝、氧化硅、SBA-15中的任一种;以催化剂中各元素质量占催化剂质量的百分比为基准,活性组分的含量为 $10wt\%\sim 20wt\%$ ,助剂的含量为 $1wt\%\sim 5wt\%$ ,余量为载体;所述催化剂的制备方法包括如下步骤:

- (1)将活性组分前驱体溶于水中,得到溶液A;
- (2)将载体加入到步骤(1)得到的溶液A中,经浸渍、老化、干燥、焙烧处理后,得到催化剂前体B;
- (3)采用还原气氛对步骤(2)得到的催化剂前体B进行还原处理;

(4)将助剂前驱体溶于水中,得到溶液C,并与糠醛水溶液混合均匀,然后与步骤(3)得到的催化剂前体B一起加入到高压反应釜中;

(5)将水溶性高分子聚合物、活性组分前驱体溶于水中,得到溶液D;将溶液D加入到步骤(4)所述的高压反应釜中,密封后用氢气置换2~5次,然后调节氢气压力至2~4MPa,在100~200℃下反应1~3h;

(6)待步骤(5)得到的固液混合物降至20~30℃,加入无水乙醇或柠檬酸水溶液,放置1~2h,然后过滤,所得固体样品再经干燥、焙烧处理后,得到催化剂。

[0007] 本发明甲烷水蒸气重整制氢催化剂的制备方法中,步骤(1)中所述活性组分前驱体为硝酸镍、醋酸镍、硫酸镍、氯化镍中的一种或多种,优选为硝酸镍;所述溶液A中,活性组分以元素计,在溶液A中的质量分数为1%~7%。

[0008] 本发明甲烷水蒸气重整制氢催化剂的制备方法中,步骤(2)中所述的浸渍为等体积浸渍,浸渍时间为1~3h;所述老化温度为10~90℃,优选为20~60℃,老化时间为1~24h,优选为4~12h;步骤(2)与步骤(6)中所述干燥温度为70~150℃,优选为80~120℃,干燥时间为2~12h,优选为4~8h;步骤(2)与步骤(6)中所述焙烧温度为500~900℃,优选为600~800℃,焙烧时间为2~12h,优选为4~8h。

[0009] 本发明甲烷水蒸气重整制氢催化剂的制备方法中,步骤(2)中所述的载体为氧化铝、氧化硅、SBA-15中的任一种;所述载体可以采用市售的产品,也可以按本领域熟知的方法制备;所述催化剂前体B中,负载的镍以元素重量计,为最终催化剂的1wt%~5wt%。

[0010] 本发明甲烷水蒸气重整制氢催化剂的制备方法中,步骤(3)中所述的还原气氛为氢气或者氢气与氮气的混合气体,所述混合气体中氢气体积百分含量为10%~95%。具体的还原处理过程如下:氮气气氛下将催化剂前体升温至300~600℃,然后通入氢气或氢气与氮气的混合气体,在0.1~0.5MPa(绝压)处理4~8h后,在氮气气氛下降至室温。

[0011] 本发明甲烷水蒸气重整制氢催化剂的制备方法中,步骤(4)中所述的助剂前驱体为硝酸钠、硝酸钾、硝酸镁、氯化镁、硝酸钙、氯化钙、硝酸锶、硝酸钡、硝酸锆、氢氧化锆、硝酸铈、硝酸镧中的一种或多种,优选为硝酸镁;所述溶液C中,助剂以元素计,在溶液C中的质量分数为1%~4%;所述糠醛水溶液中糠醛的质量分数为30%~50%;步骤(4)中所述糠醛水溶液与溶液C的质量比为3~5,所述溶液C与糠醛水溶液的总质量与步骤(3)得到的还原后催化剂前体B的质量比为3~6。

[0012] 本发明甲烷水蒸气重整制氢催化剂的制备方法中,步骤(5)中所述水溶性高分子聚合物为聚乙二醇(PEG)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚乙烯醇(PVA)中的一种或几种;所述活性组分前驱体为硝酸镍、醋酸镍、硫酸镍、氯化镍中的一种或多种,优选为硝酸镍;所述溶液D中,活性组分前驱体中所含镍以元素计在溶液D中的质量分数为0.3%~2%,水溶性高分子聚合物在溶液D中的质量分数为Ni元素质量分数的3~6倍。

[0013] 本发明甲烷水蒸气重整制氢催化剂的制备方法中,步骤(6)中所述加入无水乙醇或柠檬酸的质量与水溶性高分子聚合物的质量比为2~4;所述柠檬酸水溶液的质量分数为10%~20%。

[0014] 本发明方法制备的催化剂可以应用于甲烷水蒸气重整制氢反应。催化剂在使用前在氢气气氛下,700~800℃预还原2~5h。本发明方法制备的催化剂应用于甲烷水蒸气重整制氢反应,较好的工艺条件为:原料气的组成H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>摩尔比为1~4,原料气中可以含有Ar、

N<sub>2</sub>或He等稀释性气体,原料气空速1000~3000h<sup>-1</sup>,反应压力为0.2~3MPa,反应温度为600~800℃。

[0015] 与现有技术相比,通过本发明涉及的制备方法可以得到一种活性金属外层分布的甲烷水蒸气重整制氢催化剂。在本发明中,预先浸渍一部分活性金属以进行糠醛水相加氢反应。在糠醛加氢的体系中同时加入活性金属前驱物和水溶性高分子聚合物,一方面利用糠醛加氢产物阻碍活性金属向催化剂颗粒内部的扩散;另一方面,利用活性金属前驱物和水溶性高分子聚合物之间的配位作用,降低溶液中活性金属离子在催化剂颗粒内外的浓度差,减缓活性金属向催化剂颗粒内部的扩散速度。本方法制备的催化剂反应活性高,既降低了金属用量,又提高了产物的选择性。同时催化剂前体处理与催化剂制备一步完成,制备工艺简单,有利于工业放大。

### 具体实施方式

[0016] 下面结合实施例进一步说明本发明的技术内容和效果,但不因此限制本发明。

[0017] 评价条件:本发明催化剂反应前在700℃下用氢气还原3小时。在连续进样固定床石英反应器中进行反应,反应温度750℃,原料气组成H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>=6.75/2.25/1(摩尔比),空速2000h<sup>-1</sup>,产物经冷凝除水后用气相色谱在线分析。反应1~3小时后开始取样分析,评价结果见表1。表1中的反应结果为催化剂在750℃工作100h后的平均活性。

[0018] 采用XRF分析技术测定了催化剂中的金属元素含量。采用扫描电镜分析本发明所制备的催化剂中活性组分在催化剂上的分布情况。本发明实施例和比较例所得催化剂活性组分镍的扫描电镜分析结果见表2。

[0019]

#### 实施例1

称取2.97g硝酸镍溶于14mL去离子水中,得到溶液A;采用等体积浸渍法负载于15.2g氧化铝载体(孔容为0.73mL/g,比表面积为253m<sup>2</sup>/g,条形,当量直径1.5mm),室温下浸渍2h,老化4h,80℃干燥12h,700℃焙烧4h,制得催化剂前体B,负载的Ni以元素重量计,为最终催化剂的3%;催化剂前体B在含氢气的混合气氛中活化,混合气体中氢气体积含量为80%,还原条件为450℃,0.2MPa(绝压),还原时间4h;将6.41g硝酸镁溶于16mL去离子水中,得到溶液C,并与其4倍质量的质量分数为40%的糠醛水溶液混合均匀,然后与还原活化后的催化剂前体B一起加入到高压反应釜中;将10.8g聚乙二醇、11.89g硝酸镍溶于200mL去离子水中,得到溶液D;将溶液D也加入到高压反应釜中,密封后用氢气置换3次,然后调节氢气压力至3MPa,在150℃下反应2h;待上述高压釜中反应后的固液混合物降至25℃,加入33g无水乙醇,放置1.5h,然后过滤,所得固体样品放入烘箱中于110℃下干燥6h,700℃下焙烧6h,即制得以元素计质量占催化剂百分含量为12.7%Ni,1.9%Mg的催化剂,记为C-1。

[0020] 实施例2

称取2.97g硝酸镍溶于14mL去离子水中,得到溶液A;采用等体积浸渍法负载于15.2g氧化硅载体(孔容为0.97mL/g,比表面积为372m<sup>2</sup>/g,球形,当量直径0.5mm),室温下浸渍2h,老化4h,80℃干燥12h,700℃焙烧4h,制得催化剂前体B,负载的Ni以元素重量计,为最终催化剂的3%;催化剂前体B在含氢气的混合气氛中活化,混合气体中氢气体积含量为80%,还原条件为450℃,0.2MPa(绝压),还原时间4h;将6.41g硝酸镁溶于16mL去离子水中,得到溶液C,

并与其4倍质量的质量分数为40%的糠醛水溶液混合均匀,然后与还原活化后的催化剂前体B一起加入到高压反应釜中;将10.8g聚乙二醇、11.89g硝酸镍溶于200mL去离子水中,得到溶液D;将溶液D也加入到高压反应釜中,密封后用氢气置换3次,然后调节氢气压力至3MPa,在150℃下反应2h;待上述高压釜中反应后的固液混合物降至25℃,加入33g无水乙醇,放置1.5h,然后过滤,所得固体样品放入烘箱中于110℃下干燥6h,700℃下焙烧6h,即制得以元素计质量占催化剂百分含量为12.3%Ni,1.8%Mg的催化剂,记为C-2。

#### [0021] 实施例3

称取2.97g硝酸镍溶于14mL去离子水中,得到溶液A;采用等体积浸渍法负载于15.2g SBA-15载体(孔容为1.23mL/g,比表面积为701m<sup>2</sup>/g,条形,当量直径1.5mm),室温下浸渍2h,老化4h,80℃干燥12h,700℃焙烧4h,制得催化剂前体B,负载的Ni以元素重量计,为最终催化剂的3%;催化剂前体B在含氢气的混合气氛中活化,混合气体中氢气体积含量为80%,还原条件为450℃,0.2MPa(绝压),还原时间4h;将6.41g硝酸镁溶于16mL去离子水中,得到溶液C,并与其4倍质量的质量分数为40%的糠醛水溶液混合均匀,然后与还原活化后的催化剂前体B一起加入到高压反应釜中;将10.8g聚乙二醇、11.89g硝酸镍溶于200mL去离子水中,得到溶液D;将溶液D也加入到高压反应釜中,密封后用氢气置换3次,然后调节氢气压力至3MPa,在150℃下反应2h;待上述高压釜中反应后的固液混合物降至25℃,加入33g无水乙醇,放置1.5h,然后过滤,所得固体样品放入烘箱中于110℃下干燥6h,700℃下焙烧6h,即制得以元素计质量占催化剂百分含量为12.9%Ni,2.1%Mg的催化剂,记为C-3。

#### [0022] 实施例4

称取0.99g硝酸镍溶于16mL去离子水中,得到溶液A;采用等体积浸渍法负载于17.1g氧化铝载体(孔容为0.73mL/g,比表面积为253m<sup>2</sup>/g,条形,当量直径1.5mm),室温下浸渍2h,老化4h,80℃干燥12h,700℃焙烧4h,制得催化剂前体B,负载的Ni以元素重量计,为最终催化剂的1%;催化剂前体B在含氢气的混合气氛中活化,混合气体中氢气体积含量为80%,还原条件为450℃,0.2MPa(绝压),还原时间4h;将2.14g硝酸镁溶于16mL去离子水中,得到溶液C,并与其4倍质量的质量分数为40%的糠醛水溶液混合均匀,然后与还原活化后的催化剂前体B一起加入到高压反应釜中;将8.1g聚乙二醇、8.92g硝酸镍溶于200mL去离子水中,得到溶液D;将溶液D也加入到高压反应釜中,密封后用氢气置换3次,然后调节氢气压力至3MPa,在150℃下反应2h;待上述高压釜中反应后的固液混合物降至25℃,加入25g无水乙醇,放置1.5h,然后过滤,所得固体样品放入烘箱中于110℃下干燥6h,700℃下焙烧6h,即制得以元素计质量占催化剂百分含量为8.6%Ni,0.5%Mg的催化剂,记为C-4。

#### [0023] 实施例5

称取4.96g硝酸镍溶于11mL去离子水中,得到溶液A;采用等体积浸渍法负载于13.2g氧化铝载体(孔容为0.73mL/g,比表面积为253m<sup>2</sup>/g,条形,当量直径1.5mm),室温下浸渍2h,老化4h,80℃干燥12h,700℃焙烧4h,制得催化剂前体B,负载的Ni以元素重量计,为最终催化剂的5%;催化剂前体B在含氢气的混合气氛中活化,混合气体中氢气体积含量为80%,还原条件为450℃,0.2MPa(绝压),还原时间4h;将10.68g硝酸镁溶于16mL去离子水中,得到溶液C,并与其4倍质量的质量分数为40%的糠醛水溶液混合均匀,然后与还原活化后的催化剂前体B一起加入到高压反应釜中;将13.5g聚乙二醇、14.87g硝酸镍溶于200mL去离子水中,得到溶液D;将溶液D也加入到高压反应釜中,密封后用氢气置换3次,然后调节氢气压力至3MPa,

在150℃下反应2h;待上述高压釜中反应后的固液混合物降至25℃,加入41g无水乙醇,放置1.5h,然后过滤,所得固体样品放入烘箱中于110℃下干燥6h,700℃下焙烧6h,即制得以元素计质量占催化剂百分含量为17.3%Ni,3.7%Mg的催化剂,记为C-5。

#### [0024] 实施例6

称取2.97g硝酸镍溶于14mL去离子水中,得到溶液A;采用等体积浸渍法负载于15.4g氧化铝载体(孔容为0.73mL/g,比表面积为253m<sup>2</sup>/g,条形,当量直径1.5mm),室温下浸渍2h,老化4h,80℃干燥12h,700℃焙烧4h,制得催化剂前体B,负载的Ni以元素重量计,为最终催化剂的3%;催化剂前体B在含氢气的混合气氛中活化,混合气体中氢气体积含量为80%,还原条件为450℃,0.2MPa(绝压),还原时间4h;将2.22g硝酸钠溶于16mL去离子水中,得到溶液C,并与其4倍质量的质量分数为40%的糠醛水溶液混合均匀,然后与还原活化后的催化剂前体B一起加入到高压反应釜中;将10.8g聚乙烯吡咯烷酮(k30)、11.89g硝酸镍溶于200mL去离子水中,得到溶液D;将溶液D也加入到高压反应釜中,密封后用氢气置换3次,然后调节氢气压力至3MPa,在150℃下反应2h;待上述高压釜中反应后的固液混合物降至25℃,加入220g质量分数为15%的柠檬酸水溶液,放置1.5h,然后过滤,所得固体样品放入烘箱中于110℃下干燥6h,700℃下焙烧6h,即制得以元素计质量占催化剂百分含量为12.2%Ni,1.9%Na的催化剂,记为C-6。

#### [0025] 实施例7

称取2.97g硝酸镍溶于14mL去离子水中,得到溶液A;采用等体积浸渍法负载于15.5g氧化铝载体(孔容为0.73mL/g,比表面积为253m<sup>2</sup>/g,条形,当量直径1.5mm),室温下浸渍2h,老化4h,80℃干燥12h,700℃焙烧4h,制得催化剂前体B,负载的Ni以元素重量计,为最终催化剂的3%;催化剂前体B在含氢气的混合气氛中活化,混合气体中氢气体积含量为80%,还原条件为450℃,0.2MPa(绝压),还原时间4h;将1.45g硝酸锶溶于16mL去离子水中,得到溶液C,并与其4倍质量的质量分数为40%的糠醛水溶液混合均匀,然后与还原活化后的催化剂前体B一起加入到高压反应釜中;将10.8g聚乙烯醇、11.89g硝酸镍溶于200mL去离子水中,得到溶液D;将溶液D也加入到高压反应釜中,密封后用氢气置换3次,然后调节氢气压力至3MPa,在150℃下反应2h;待上述高压釜中反应后的固液混合物降至25℃,加入165g质量分数为20%的柠檬酸水溶液,放置1.5h,然后过滤,所得固体样品放入烘箱中于110℃下干燥6h,700℃下焙烧6h,即制得以元素计质量占催化剂百分含量为12.4%Ni,1.7%Sr的催化剂,记为C-7。

#### [0026] 实施例8

称取2.97g硝酸镍溶于14mL去离子水中,得到溶液A;采用等体积浸渍法负载于15.4g氧化铝载体(孔容为0.73mL/g,比表面积为253m<sup>2</sup>/g,条形,当量直径1.5mm),室温下浸渍2h,老化4h,80℃干燥12h,700℃焙烧4h,制得催化剂前体B,负载的Ni以元素重量计,为最终催化剂的3%;催化剂前体B在含氢气的混合气氛中活化,混合气体中氢气体积含量为80%,还原条件为450℃,0.2MPa(绝压),还原时间4h;将2.82g硝酸铅溶于16mL去离子水中,得到溶液C,并与其3倍质量的质量分数为30%的糠醛水溶液混合均匀,然后与还原活化后的催化剂前体B一起加入到高压反应釜中;将10.8g聚乙二醇、11.89g硝酸镍溶于200mL去离子水中,得到溶液D;将溶液D也加入到高压反应釜中,密封后用氢气置换3次,然后调节氢气压力至3MPa,在150℃下反应2h;待上述高压釜中反应后的固液混合物降至25℃,加入33g无水乙醇,放置



1.5h,然后过滤,所得固体样品放入烘箱中于110℃下干燥6h,700℃下焙烧6h,即制得以元素计质量占催化剂百分含量为12.5%Ni,2.1%Zr的催化剂,记为C-8。

#### [0027] 实施例9

称取2.97g硝酸镍溶于14mL去离子水中,得到溶液A;采用等体积浸渍法负载于15.4g氧化铝载体(孔容为0.73mL/g,比表面积为253m<sup>2</sup>/g,条形,当量直径1.5mm),室温下浸渍2h,老化4h,80℃干燥12h,700℃焙烧4h,制得催化剂前体B,负载的Ni以元素重量计,为最终催化剂的3%;催化剂前体B在含氢气的混合气氛中活化,混合气体中氢气体积含量为80%,还原条件为450℃,0.2MPa(绝压),还原时间4h;将1.87g硝酸镧溶于16mL去离子水中,得到溶液C,并与其5倍质量的质量分数为50%的糠醛水溶液混合均匀,然后与还原活化后的催化剂前体B一起加入到高压反应釜中;将10.8g聚乙二醇、11.89g硝酸镍溶于200mL去离子水中,得到溶液D;将溶液D也加入到高压反应釜中,密封后用氢气置换3次,然后调节氢气压力至3MPa,在150℃下反应2h;待上述高压釜中反应后的固液混合物降至25℃,加入33g无水乙醇,放置1.5h,然后过滤,所得固体样品放入烘箱中于110℃下干燥6h,700℃下焙烧6h,即制得以元素计质量占催化剂百分含量为12.6%Ni,2.1%La的催化剂,记为C-9。

#### [0028] 对比例

称取14.87g硝酸镍、6.41g硝酸镁溶于去离子水中,制得水溶液;采用等体积浸渍法负载于15.2g氧化铝载体(孔容为0.73mL/g,比表面积为253m<sup>2</sup>/g,条形,当量直径1.5mm),室温下浸渍2h,老化6h,110℃干燥6h,700℃焙烧6h,即制得以元素计质量占催化剂百分含量为14.1%Ni,2.4%Mg的催化剂,记为D-1。

#### [0029]

表1 催化剂的反应性能

催化剂	CH <sub>4</sub> 转化率, %	CO 选择性, %
C-1	97.4	91.1
C-2	94.6	88.7
C-3	98.1	93.2
C-4	90.1	86.3
C-5	98.9	95.2
C-6	98.3	92.7
C-7	96.1	90.3
C-8	95.7	89.9
C-9	94.9	92.3
D-1	84.3	80.2

表2 催化剂活性组分Ni含量分布(wt%)

催化剂	中心到 1/4 半径	1/4 半径到 2/4 半径	2/4 半径到 3/4 半径	3/4 半径到 外表
C-1	1.23	1.31	1.18	26.89
C-2	1.44	1.52	0.96	26.12
C-3	1.12	1.17	1.42	27.31
C-4	0.82	0.76	0.63	18.12
C-5	1.91	2.13	1.97	36.73
C-6	1.09	1.14	1.36	26.08
C-7	1.39	1.43	0.92	26.23
C-8	1.43	1.52	0.87	26.12
C-9	1.51	1.62	0.79	26.05
D-1	22.91	12.94	21.1	11.3